

JP 10-200260

PAT-NO: JP410200260A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10200260 A

TITLE: MANUFACTURE OF GREEN SHEET WITH
PATTERN AND MANUFACTURE
OF CERAMIC MULTILAYER INTERCONNECTION
BOARD

PUBN-DATE: July 31, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
KATSUMURA, NOBUHITO
SHOJI, FUSAJI
OKAMOTO, MASAHIDE
TAGAMI, BUNICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY
HITACHI LTD N/A

APPL-NO: JP09000127

APPL-DATE: January 6, 1997

INT-CL (IPC): H05K003/46, H05K003/20

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize the manufacture of a green sheet with a pattern capable of coping with high-density assembly and the manufacture of a ceramic multilayer interconnection board using the manufacture of the green sheet.

SOLUTION: A circuit pattern 5 is formed beforehand onto a support 1 by uniformly applying, drying, exposing and developing

photosensitive paste 2, and a support 51 with the pattern for transfer is prepared. The circuit pattern is formed onto the green sheet by transferring the circuit pattern 5 onto the green sheet 9. The green sheet with the circuit pattern is laminated, and sintered, and the ceramic multilayer interconnection board 93 is manufactured. Accordingly, a high-precision pattern can be formed easily onto the green sheet.

COPYRIGHT: (C)1998, JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-200260

(43)公開日 平成10年(1998)7月31日

(51)Int.Cl.
H 05 K 3/46

識別記号

F I
H 05 K 3/46

H
C
Y
A

3/20

3/20

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平9-127

(22)出願日

平成9年(1997)1月6日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 勝村 宣仁

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

(72)発明者 庄子 房次

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

(72)発明者 岡本 正英

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

(74)代理人 弁理士 高橋 明夫

最終頁に続く

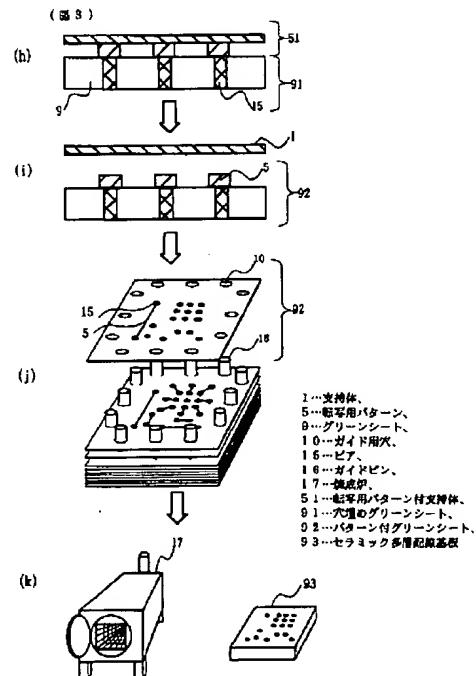
(54)【発明の名称】 パターン付グリーンシートの製造方法及びセラミック多層配線基板の製造方法

(57)【要約】

【課題】高密度実装に対応できるパターン付グリーンシートの製造方法と、それを用いたセラミック多層配線基板の製造方法を実現する。

【解決手段】支持体1上に、感光性ペースト2を均一に塗布、乾燥、露光、現像することにより予め回路パターン5を形成し、転写用パターン付支持体51を作成する。この回路パターン5をグリーンシート9上に転写することにより、グリーンシート上に回路パターンを形成する。この回路パターン付グリーンシートを積層し、焼結してセラミック多層配線基板93を製造する。

【効果】グリーンシート上に高精細パターンを容易に形成することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体に感光性ペーストを塗布し、乾燥させて感光性ペーストの塗膜を形成する工程と、所定のパターンが形成されたフォトマスクを介して前記塗膜を露光し、現像することによって支持体上に所定のパターンを形成し、転写用パターン付支持体を準備する工程と、予め作成されたセラミックグリーンシートと前記転写用パターン付支持体とを位置合わせて圧着し、前記支持体上に形成された転写用パターンをグリーンシート上に転写する工程とを有して成るパターン付グリーンシートの製造方法。

【請求項2】上記感光性ペーストを、導電ペースト、抵抗ペースト、誘電ペースト、もしくは絶縁ペーストのいずれかのペーストで構成して成る請求項1記載のパターン付グリーンシートの製造方法。

【請求項3】上記支持体を、加熱剥離性接着フィルムで構成して成る請求項1記載のパターン付グリーンシートの製造方法。

【請求項4】加熱剥離性接着フィルムで構成された支持体に感光性ペーストを塗布し、乾燥させて感光性ペーストの塗膜を形成する工程と、所定のパターンが形成されたフォトマスクを介して前記塗膜を露光し、現像することによって支持体上に所定のパターンを形成し、転写用パターン付支持体を準備する工程と、予め作成されたセラミックグリーンシートと前記転写用パターン付支持体とを位置合わせて圧着し、前記支持体上に形成された転写用パターンをグリーンシート上に加熱下で転写し、支持体からパターンを剥離する工程とを有して成るパターン付グリーンシートの製造方法。

【請求項5】上記加熱剥離性接着フィルムのベース材料を、合成ゴム系もしくは天然ゴムゴム系加熱剥離性接着フィルム、もしくはアクリル酸エステル系加熱剥離性接着フィルムで構成して成る請求項3もしくは4記載のパターン付グリーンシートの製造方法。

【請求項6】上記予め作成されたセラミックグリーンシートには、ピアホールが形成され、ピアホール内には金属ペーストが埋め込まれて構成された請求項1記載のパターン付グリーンシートの製造方法。

【請求項7】請求項1乃至6いずれか一項に記載のパターン付グリーンシートの製造方法に引き続き、得られたパターン付グリーンシートを複数枚積層する工程と、この積層を圧着する工程と、圧着された積層を焼結する工程とを有して成るセラミック多層配線基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、グリーンシートの製造方法及びセラミック多層配線基板の製造方法に係り、さらに詳しくはグリーンシート上に配線パターン等の所定のパターンを形成するグリーンシートの製造方法及びこの方法により製造されたグリーンシートを用いる

セラミック多層配線基板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

(イ) 従来、グリーンシート上に導体パターンを形成する方法として、スクリーン枠に張られたスクリーンマスク上に金属ペーストを置き、これをスキージの圧力によりスクリーンマスクを基板に押しつけながら、スクリーンマスクの開口部を通してパターンを形成するスクリーン印刷法が用いられている。

10 【0003】また、感光性ペーストを用いて回路パターンを形成する方法には、例えば(ロ)特開昭63-265979号公報、特開平5-67405号公報及び特開平5-204151号公報に見られるように、焼結基板上にパターンを形成し、再度焼結する方法や、(ハ)特開平7-135386号公報に見られるように、光硬化させたグリーンシートを用いることにより、グリーンシートの耐薬品性や耐溶解性を向上させることにより感光性ペーストに含まれる有機溶剤とグリーンシート中のバインダとの反応を回避し、現像液を用いてパターン形成を行う方法、また(ニ)特開平8-34096号公報に見られるように、予め保護膜として感光性樹脂組成物をグリーンシートに塗布、光硬化する表面処理を行い、次いで(ハ)と同様にパターン形成を行う方法が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記(イ)の方法では、配線幅80μmが微細化の限界と言われていて、更なる微細化が不可能であり、信号伝搬の高速化、基板の小型化、省スペース化等に対応出来ない。また、スクリーンのワイヤのあるところは印刷膜厚が薄くなり、ワイヤの無いところは印刷膜厚が厚くなってしまう、メッシュ跡と称される印刷後配線の凹凸が発生しやすい。

30 【0005】また、同様に、線幅が不均一になりやすい。印刷膜厚が薄い部分や線幅の細い部分は、配線抵抗が大きくなったり、断線を引き起こしたりする。更に、スクリーン印刷においては、配線の断面形状を矩形にすることは困難である。これは、配線抵抗(断面積)を維持しながら、XY方向での配線幅の微細化をすることは困難であることを示している。

40 【0006】また、(ロ)では、基板製造プロセスにおいて、焼結を複数回行わなければならないため、セラミック基板の製造時間が長くなる。従って、コストが高くなる。また、一旦焼結したセラミック基板に配線形成するため、セラミック基板の最表面しか適用できない等の問題がある。

【0007】(ハ)や(ニ)では、配線パターンを形成する際の現像時に、グリーンシートを現像液に晒さなければならない。この際にグリーンシート中のバインダが現像液により膨潤し、グリーンシートが変形してしまう。この変形は、設計に対するピアホールの位置をずら

し、複数枚のグリーンシートを積層して圧着する時の位置合わせが出来なくなる。

【0008】とりわけ(二)の場合には、グリーンシート上に保護膜として予め塗布した感光樹脂膜中のバインダを光硬化させるため、グリーンシート中に硬化物を多量に含むことになる。硬化物は、脱バインダ時に炭素として残りやすく、これを除去するために脱バインダに時間がかかってしまう。または、脱バインダが十分でないと残留炭素が多くなり、セラミック基板の性能や信頼性が低下する。特に、ガラスセラミック基板は焼結温度が低いため、炭素が残留しやすい。セラミック基板中の残留炭素量は200ppm以下であることが必要であり、これよりも多いと、基板中にボイドが発生して基板の強度を低下、誘電率を増加、絶縁抵抗を低下等の問題が発生する。

【0009】したがって、本発明の目的は、上記これら従来の問題点を解消することにあり、第1の目的はグリーンシート上に信頼性の高い微細パターン(高精細パターン)を形成することのできる改良されたグリーンシートの製造方法を、そして第2の目的はこのグリーンシートを用いて高密度、高信頼性のセラミック多層配線基板が得られる製造方法を、それぞれ提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、グリーンシート上に回路パターンを形成するに際して、従来のようにグリーンシートに特別な表面処理を必要とせず、またグリーンシートを現像液に晒すことなく、感光性ペーストから成る回路パターンをグリーンシート上に形成する方法を見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明は、このような実験事実に基づいて為されたものであり、上記第1の目的は、支持体に感光性ペーストを塗布し、乾燥させて感光性ペーストの塗膜を形成する工程と、所定のパターンが形成されたフォトマスクを介してこの感光性ペースト塗膜を露光し、現像することによって支持体上にフォトマスクに對応した所定のパターンを形成し、転写用パターン付支持体を準備する工程と、別途予め作成されたセラミックグリーンシートと先の転写用パターン付支持体とを位置合わせして圧着し、支持体上に予め形成しておいた転写用パターンをグリーンシート上に転写する工程とを有して成るパターン付グリーンシートの製造方法によって、達成することができる。

【0012】この製造方法によりグリーンシート上に形成されたパターンは、表面が平坦な支持体基板上に均一塗布された感光性ペーストの膜より形成されるので、メッシュ跡と称される印刷後配線の凹凸が発生しない。また、パターンは、フォトリソグラフィにより形成されるので、線幅を微細にすることができる、更に、断面形状を矩形にすることができる。これは、配線の場合、抵抗

(断面積)を維持しながら、XY方向での配線幅の微細化をすることが容易であることを示す。

【0013】グリーンシート上のパターン形成においては、通常、導体パターンを形成する配線回路パターンの場合が多いが、グリーンシートの用途によっては抵抗体、誘電体、もしくは絶縁体のパターンを形成する場合もある。このような場合には、用途に応じて、感光性ペーストに混入する成分を適宜選択すればよい。配線回路パターンの場合は、感光性ペーストに導体成分として金属粉末、炭素粉末等の導体粉末を混入させておけばよく、抵抗体、誘電体、もしくは絶縁体パターンの場合には、導体粉末の代わりに抵抗体、誘電体、もしくは絶縁体に対応する成分の粉末を、それぞれ混入させておけばよい。

【0014】パターンを転写するセラミックグリーンシートには、予め所定箇所にビアホールが形成され、ビアホール内には金属ペーストが埋め込まれて構成され、転写されるパターンが配線回路パターンの場合には、転写する時にパターンとビアホールとが位置合わせされて、ビアホールの金属ペーストと電気的に接続される。

【0015】また、上記第2の目的は、上記パターン付グリーンシートの製造方法に引き続き、得られたパターン付グリーンシートを複数枚積層、圧着、積層し、焼結する工程を有して成るセラミック多層配線基板の製造方法によって達成される。

【0016】グリーンシートの積層に際しては、目的とする多層配線基板の種類に応じて必要なパターンの形成されたグリーンシートを順次積層すればよい。例えば配線パターンの形成された複数層のグリーンシート間に誘電体パターン等の他の種類のパターンが形成されたグリーンシートを挿み込むことも可能である。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、実施の形態によって本発明をさらに具体的に説明する。

(I) パターン付グリーンシートの製造方法について：

(I)-1. 支持体上への感光性ペーストの塗布工程
まず、支持体に感光性ペーストを均一に全面又は一部に塗布する。支持体としては、ポリエスチルやポリエチレン等の高分子、ステンレス等の金属、ガラスやセラミック等から成る板、円筒体、ブロック等が使用でき、好ましくは熱又は光剥離性シートが用いられる。感光性ペーストの塗布方法は、スピンドルコート、ドクターブレード、スクリーン印刷、グラビア印刷、凸版印刷等の方法による。塗布後、これを乾燥し、溶媒を揮散し、成膜する。

【0018】支持体を構成する好ましい熱剥離性高分子シート(加熱剥離性接着フィルム)について更に詳述すると、フィルムのベース材料としては、例えば、ステレン・ブタジエン・ステレンブロック共重合体(SB

S)、ステレン・イソブレン・ステレンブロック共重合体(SIS)、ステレン・エチレンブチレン・ステレンブロック共重合体(SEBS)などの合成ゴムをベースとしたゴム系加熱剥離性接着フィルム；天然ゴムや合成ゴムをベースとしたゴム系加熱剥離性接着フィルム；メチル、エチル、プロピル、ブチル、2-エチルヘキシル、イソオクチル、イソノニル、イソデシル、ドデシル、ラウリル、トリデシル、ペントデシル、ヘキサデシル、ヘptaデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル基等の炭素数が20以下のアルキル基を有するアクリル酸ないしメタクリル酸等のアクリル酸系エステル、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、N-メチロールアクリラミド、アクリロニトリル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、酢酸ビニル、ステレン、イソブチレン、イソブレン、ブタジエン、ビニールエーテル等を成分とするアクリル酸エステル系加熱剥離性接着フィルム等が挙げられる。

【0019】また、加熱剥離性接着フィルムを構成する成分の粘着付与樹脂としては、例えば、ロジンやその誘導体、ポリテルペン類、石油系樹脂やその水添物類、シクロペンタジエン系石油樹脂類、ステレン系石油樹脂類、クマロンインデン系樹脂類などが挙げられる。粘着樹脂の配合量は、上記のベース樹脂100重量部あたり40～200重量部が適当である。

【0020】また、熱剥離するための発泡剤の例としては、無機系発泡剤の例として、水、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、水素化ホウ素ナトリウム、アジド類が挙げられる。

【0021】又、有機発泡剤の例として、トリクロロモノフルオロメタン、ジクロロモノフルオロメタンのようなフッ化アルカン、アゾビスイソブチロニトリル、アゾジカルボンアミド、バリウムアゾジカルボキシレート、のようなアゾ系化合物、パラトルエンスルホニルヒドラジド、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホニルヒドラジド、4, 4'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、アリルビス(スルホニルヒドラジド)のようなヒドラジン系化合物、p-トルイレンスルホニルセミカルバジドや4, 4'-オキシビス(ベンゼンスルホニルセミカルバジド)のようなセミカルバジド系化合物、5-モルホリノ-1, 2, 3, 4-チアトリアゾールのようなトリアゾール系化合物、N, N'-ジジニトロペンタメチレンテトラミンやN, N-ジメチル-N, N'-ジジニトロソテレフタルアミドのようなN-ニトロソ系化合物等が挙げられる。

【0022】発泡剤の配合量は、接着層を膨張(発泡)させる程度や、接着力を低下させる程度に応じて適宜に決定してよい。一般的には、ベースポリマー100重量

部あたり5～40重量部、好ましくは10～30重量部配合される。その接着フィルムの接着処理温度よりも高温で膨張しない発泡剤が用いられる。発泡剤をマイクロカプセル化してなる熱膨張性微粒子は、ベースポリマー等の均一混合が容易等の点から用いられる。具体的には、例えば、マツモトマイクロフェア(松本油脂製薬の商品名)として市販されている。

【0023】(I)-2. 感光性ペースト膜の露光工程次に、支持体上に形成された感光性ペースト膜に対して、所定の回路パターンが形成されたフォトマスクを用いて紫外線を全面又は一部に照射、露光し、感光性ペーストを光硬化させる。露光の光源としては、紫外線を放射できるもので、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ハロゲンランプ等が使用できる。特に超高圧水銀灯が望ましい。露光量は、感光性ペースト中のバインダー(光硬化性樹脂)の種類、塗布膜の厚さ等によって異なるが、50～5000mJ/cm²が望ましい。50mJ/cm²よりも少ないと、露光させた部分が十分に硬化せず、配線パターンが形成できない。また、5000mJ/cm²よりも多いと、感光性ペーストで紫外線が乱反射し、その量も多くなるため、シャープなパターンが形成できない。

【0024】なお、感光性ペーストは、感光性樹脂組成物、ペースト用粉末、溶剤等から構成される。感光性樹脂組成物としては、周知のものが使用できるが、基板焼結時の残留炭素低減の観点から、ビニル系樹脂組成物が好ましい。特には、側鎖もしくは分子末端にエチレン性不飽和基を有する(メタ)アクリル系共重合体、例えば、メタクリル酸-メタクリル酸エステルの共重合体のメタクリル酸のカルボキシル基にメタクリル酸グリシジルを付加反応させたものと、光重合開始剤、例えば、ベンゾフェノン等の光ラジカル発生剤が好ましい。この感光性樹脂組成物により、フォトリソグラフィ法によるパターンングが可能となる。

【0025】したがって、上記感光性樹脂組成物を用いて、パターンの種類に応じた感光性ペーストが作成できる。つまり、感光性樹脂組成物に、導電体粉末、抵抗体粉末、誘電体粉末、絶縁体粉末をそれぞれ混合することにより、感光性導電ペースト、感光性抵抗ペースト、感光性誘電ペースト、感光性絶縁ペーストが得られる。

【0026】導電体粉末としては、例えばW、Mo、Ag、Au、Pt、Pd、Cu、Ni等の金属もしくはこれら金属を主成分とした合金が用いられる。

【0027】また、抵抗体粉末としては、例えばRuO₂系、LaB₆系、SnO₂-Ta系等があるが、これらに30～90%の割合でガラス粉末を添加してもよい。

【0028】また、誘電体粉末としては、例えばPbTiO₃、PbZnO₃、PbFeO₃、PbMgO₃、PbNbO₃、PbNiO₃、PbZrO₃等が挙げられ、これらのいずれか1種もしくは複数種を混合して用いることができる。

【0029】また、絶縁体粉末としては、例えば Al_2O_3 、 SiO_2 、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 、 PbO 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ 、 B_2O_3 、 CaO 、 BaO 、 ZrO_2 、 ZnO 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 等が挙げられ、これらのいずれか1種もしくは複数種を混合して用いることができる。更に詳しくは、アルミナ (Al_2O_3)、ムライト (Mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、コージライト (Cordierite $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) のうち少なくとも1種のセラミック粉末、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$ 系、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 系等の硼珪酸ガラスのうち少なくとも1種のガラスセラミック粉末等が挙げられる。

【0030】溶剤としては、上記感光性樹脂組成物を溶解させる有機溶剤であれば何れでもよいが、感光性ペーストを均一な膜に形成するために、沸点 100°C 以上の单一有機溶剤、もしくは沸点 100°C 以上のものを含有する混合有機溶剤が好ましい。例えば、ブタノール等のアルコール類、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル等のエチレングリコール類、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のプロピレングリコール類、酢酸ブチル等のエステルもしくはラクトン類、N-メチルピロリドン等のアミドもしくはラクタム類等や、これらを1種以上含む混合有機溶剤が用いられる。

【0031】(I) - 3. 露光された感光性ペースト膜の現像工程

現像は、浸漬、パドル、スプレー等の方法により行う。更に、現像後、水シャワー等の rinsing を行っても良い。次に、必要であれば加熱乾燥を行い、水分等を除去する。このようにして、転写用パターンが形成された支持体 (A) が製造される。

【0032】なお、現像液には、感光性ペーストに用いた溶剤をはじめ、支持体を変形もしくは支持体の表面を変質しない一般有機溶剤が使用できる。また、感光性樹脂 (未硬化部) を溶解する有機溶剤に、感光性樹脂 (未硬化部) の溶解性を落とさない程度に水を加えてもよい。

【0033】(II). パターン形成用グリーンシートの作成工程 :

一方、上記支持体に形成したパターンを転写されるグリーンシートは常法により成形される。例えば、平均粒径が $50.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるセラミック粉末100重量部と、溶剤と、必要に応じて分散剤をセラミック粉末とからなるセラミック分散液をポールミルを用いて1~5時間湿式混合し、次にセラミック成形用有機バインダを2から30重量部添加し、更に湿式混合を少なくとも5時間以上行ない、セラミック前駆体組成物を製造する。これを、脱泡工程を経た後、室温から 120°C のキャスト温度でドクターブレード法等によってグリーンシートを成形する。製

法は特に制限されるものではない。

【0034】得られた厚さ $0.05\text{~}2\text{mm}$ のグリーンシートを所定の大きさ (例えば、 $10\text{~}200\text{mm} \times 10\text{~}200\text{mm}$ 角) に切断し、必要な層、所定の位置にピアホールを打ち抜く。この打ち抜かれたピアホールに、例えば、W (融点 3410°C)、Mo (融点 2620°C)、Ag (融点 961.9°C)、Au (融点 1064°C)、Pt (融点 1769°C)、Pd (融点 1554°C)、Cu (融点 1083.4°C)、Ni (融点 1453°C) 等の1種類以上の導体を主成分とした導体ペーストを埋め込む。この様にして穴埋めされたグリーンシート (B) が製造される。

【0035】グリーンシートの製造に用いられる平均粒径が $50.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるセラミック粉末としては、例えば、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 、 PbO 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ 、 B_2O_3 、 CaO 、 BaO 、 ZrO_2 、 ZnO 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 等から少なくとも1種以上より選ばれたものである。更に詳しく言えば、アルミナ (Al_2O_3)、ムライト (Mullite 、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、コージライト (Cordierite 、 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) のうち少なくとも1種のセラミック粉末、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ 系、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ 系、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$ 系、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 系等の硼珪酸ガラスのうち、少なくとも1種以上のガラスセラミック粉末より選ばれる。

【0036】また、これらのガラスセラミックが Cu、Ag、Au 等の導体の融点より低温で焼成可能な非結晶性又は結晶性ガラスセラミックであることが好ましく、又焼結後にクリストバライトが生成しにくい成分が好ましい。このセラミック粒子は球状、粉碎状のもの等が使用される。微細なスルーホール加工を必要とする場合には、グリーンシート用セラミック粉末の平均粒径は、一般的に $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下が望ましい。

【0037】グリーンシートの作成に用いられる溶剤としては、バインダを溶解または分散させるもので、有機溶剤、水、もしくは水及び有機溶剤から選ばれる。

【0038】セラミック用分散剤は、必要に応じて用いられ、セラミック粉末同士が凝集しにくくし、スラリの流動を容易にするものである。セラミック用分散剤は溶剤に溶解又は分散した溶液に、セラミック粉末を添加して使用する。

【0039】(III). グリーンシート (B) 上へのパターン転写工程 : グリーンシートへのパターン転写は次の手順で行われる。先ず、①位置合わせ工程で支持体とグリーンシートとを位置合わせする。すなわち、上記支持体 (A) に形成された転写用パターンと、グリーンシート (B) のスルーホールとが位置ずれしないように正確に位置合わせする。次いで、②圧着工程で支持体の転写用パターンをグリーンシート上に圧着する。更に、③

脱圧工程で支持体とグリーンシートとの間に加えた接触圧を解放し、④剥離工程で支持体からパターンを剥離してグリーンシートに転写する。

【0040】①位置合わせ工程に入る前に、支持体(A)のパターン表面に接着性を持たせるために、必要に応じて接着剤もしくは溶剤を塗布しても良い。④剥離工程においては、パターンと支持体との剥離を良くするために、加熱しても良い。また、支持体が光剥離性シートであれば、露光しても良い。

【0041】ここで、a) 支持体として熱剥離性シートもしくは熱剥離性の離型剤を塗布したものを用いる場合、剥離のために加熱を行う。あるいはb) 室温にて(支持体とパターンの接着力) \geq (パターンとグリーンシートの接着力)の場合、パターンとグリーンシートの接着力を上げるために加熱を行ってもよい。

【0042】a)の場合、加熱は、③脱圧工程～④剥離工程の時点で行う。①位置合わせ工程、もしくは②圧着工程の時点で加熱を行うと、位置ずれ、パターン付き支持体の変形、断線パターンの支持体からの脱落等が起る。

【0043】b)の場合では、加熱は、②圧着工程～④剥離工程の時点で行う。①位置合わせ工程の時点で加熱を行うと、支持体とパターン及びグリーンシートの熱膨張計数の違いから、位置ずれ、パターン付支持体の変形等が起る。

【0044】(IV)。パターン付グリーンシートを用いたセラミック多層配線基板の製造方法：こうして回路パターンが形成されたグリーンシート数層から数十層を積層し、温度80～150°C、圧力0.98MPa～29.4MPa(10～300kgf/cm²)で熱プレス圧着する。得られた積層体を所定の形状、大きさになるように切断する。これを、上記導体の種類によって焼成温度が異なる(一般には導体の融点以下で焼成)が、約350～1800°Cの温度で少なくとも5時間以上空気中もしくは非還元性雰囲気中(酸化性雰囲気もしくは中性雰囲気中)で焼成することによって、目的とするセラミック多層配線基板が得られる。

【0045】本発明のセラミック多層配線基板の製造方法は、グリーンシートに表面処理等の特別な処理を施すことなく、感光性ペーストを用いてフォトリソグラフィ法で回路パターンをグリーンシート上に形成でき、脱バインダ、配線の微細化において有利である。また、このグリーンシートを積層、焼成することにより微細パターンのセラミック多層配線基板が容易に得られる。

【0046】

【実施例】以下、図1～図3を用いて本発明を更に具体的に説明する。

〈実施例1～10〉

(1) 転写用パターン付支持体の作製：図1(a)に断面図を示すように、紫外線遮光下にて、支持体となる200mm角の熱剥離性シートリバアルファ(商品名：日

東電工(株)製)1上に、250メッシュのスクリーンを用いて感光性銅ペーストPC-6000(商品名：東レ(株)製)2を160mm角に塗布した。これを100°C、30分で乾燥した。塗布膜の厚さは約20μmであった。

【0047】次に図1(b)に示すように、所定のファインパターンを形成した回路形成用のクロムマスク3を用いて、500mJ/cm²の出力の超高圧水銀灯で紫外線4を照射し露光した。これを図1(c)に示すように、25°Cに保持したモノエタノールアミンの0.5重量%の水溶液に浸漬して現像し、その後水スプレーにより洗浄して、転写用パターン5を支持体上に作製し、転写用パターン付支持体5とした。

【0048】(2)-1. アルミナグリーンシートの作製：セラミックグリーンシート用粉末として、全体の組成としては酸化アルミニウム(Al₂O₃)93%、シリカゲル(SiO₂)5%、酸化マグネシウム(MgO)2%の成分を有する粒径5μm以下のセラミック粉末100重量部、溶剤150重量部、ポリメタクリル酸エステル系のセラミック成形用有機バインダ8重量部、及び可塑剤を加え合わせ、図2(d)に示すように、これをアルミナ製内張り容器、アルミナ製ボールを用いたボールミル装置6にて24時間混練した。

【0049】このようにしてセラミック前駆体組成物スラリを作製した後、これから減圧で脱泡した。更に減圧濃縮により粘度を1000～10000cPに調整したスラリ7を、図2(e)に示すように、ドクターブレード型キャスト装置8を用い、ポリエステルフィルム上に塗布して100°Cで乾燥し、グリーンシート(B1)9を作製した。

【0050】(2)-2. ガラスセラミックグリーンシートの作製：ガラスセラミックグリーンシート用粉末として、全体の組成としては硼珪酸ガラス(SiO₂84%、B₂O₃9%、K₂O4%、Al₂O₃3%)50%、ムライト50%の成分を有する粒径5μm以下のセラミック粉末100重量部、溶剤150重量部、ポリメタクリル酸エステル系のセラミック成形用有機バインダ8重量部、及び可塑剤を加え合わせ、図2(d)に示すように、これをアルミナ製内張り容器、アルミナ製ボールを用いたボールミル装置6にて24時間混練した。

【0051】このようにしてセラミック前駆体組成物スラリを作製した後、これから減圧で脱泡した。更に減圧濃縮により粘度を1000～10000cPに調整したスラリ7を、図2(e)に示すように、ドクターブレード型キャスト装置8を用い、ポリエステルフィルム上に塗布して100°Cで乾燥し、グリーンシート(B2)9を作製した。

【0052】(3) アルミナ多層配線基板の作製：図2(f)に斜視図を示すように、グリーンシート(B1)

11

9をパンチ金型を用いて、200mm×200mm角に切断し、ガイド用穴10を施した。その後、このガイド用穴10を利用してグリーンシート9を固定し、パンチ11により所定位置にスルーホール12を打ち抜いた。

【0053】次に図2(g)に示すように、粒径5μm以下のタンクスチル粉末：エチルセルロース：α-テレピネオール=100：2：18(重量比)の導体ペースト13をスキージ14を用いてグリーンシート9にあけたスルーホール12に充填し、ビア15とし、穴埋めグリーンシート91を作製した。

【0054】このグリーンシート91と転写用パターン付支持体51とを、図3(h)の断面拡大図に示す如く位置合わせて、100kgf/cm²の圧力にてプレス圧着を行なった。脱圧後、図3(i)に示すように、120°Cに加熱し、支持体1をパターン5から剥離して、パターン5を穴埋めグリーンシート91に転写することにより、配線回路パターン付グリーンシート92を作製した。

【0055】このように回路形成されたグリーンシート92を図3(j)に示すように、ガイド用穴10にガイドピン16を通して位置を合わせ、40枚を積層し、130°C、120kgf/cm²の圧力にて熱プレス圧着を行なった。

【0056】図3(k)に示すように、得られた積層体を必要な形状に切断し、150mm×150mm角のグリーンシート積層板とし、窒素-水素-水蒸気の混合雰囲気焼成炉17内にて1600°Cで2時間焼成した。昇温の際に脱バインダを行なった。これにより120mm×120mm角、厚さ7mmのセラミック多層配線基板93を作製した。

【0057】(4)ガラスセラミック多層配線基板の作製：上記(2)-2で作成したガラスセラミックグリーンシート(B2)9を、上記(3)のアルミナ多層配線基板の作製の場合と同様の方法にしたがい、図2(f)に示すように、グリーンシート(B2)9をパンチ金型を用いて、200mm×200mm角に切断し、ガイド用穴10を施した。その後、このガイド用穴10を利用してグリーンシート9を固定し、パンチ11により所定位置にスルーホール12を打ち抜いた。

【0058】次に図2(g)に示すように、粒径5μm以下の銅粉末：エチルセルロース：2, 2, 4-トリメチルベンゼンジオールモノイソブチレート=100：2：10(重量比)の導体ペースト13をスキージ14を用いてグリーンシート9にあけたスルーホール12に充填し、ビア15とし、穴埋めグリーンシート91を作製した。

【0059】このグリーンシート91と転写用パターン付支持体51とを図3(h)に示す如く位置合わせて、100kgf/cm²の圧力にてプレス圧着を行なった。脱圧後、図3(i)に示すように、120°Cに加

12

熱し、支持体1を剥離してパターン5を穴埋めグリーンシート91に転写することにより、パターン付グリーンシート92を作製した。このように回路形成されたグリーンシート92を図3(j)に示すように、ガイド用穴10にガイドピン16を通して位置を合わせ、40枚を積層し、130°C、120kgf/cm²の圧力にて熱プレス圧着を行なった。

【0060】図3(k)に示すように、得られた積層体を必要な形状に切断し、150mm×150mm角のグリーンシート積層板とし、窒素-水素-水蒸気の混合雰囲気焼成炉17内にて850°C、12時間の脱バインダを行い、続けて950~1000°Cで2時間焼成した。これにより120mm×120mm角、厚さ7mmのガラスセラミック多層配線基板93を作製した。

【0061】(評価)焼結後の基板について残留炭素、配線について膜厚、比抵抗を測定した。残留炭素は、基板の一部を粉砕し、これを酸化雰囲気で燃焼し、生成した二酸化炭素を赤外線スペクトルにて定量した。膜厚は、基板断面から測定した。比抵抗は4端子法測定した。また、断線発生率を導通の有無で評価した。その結果を表1に示す。

【0062】〈比較例1〉実施例で作製したガラスセラミックグリーンシート(B2)9を、図2(f)に示したようにパンチ金型11を用いて、200mm×200mm角に切断し、ガイド用の穴10を施した。その後、このガイド用の穴10を利用してグリーンシート9を固定し、パンチ法により所定位置にスルーホール12を打ち抜いた。

【0063】図2(f)に示したように、粒径5μm以下の銅粉末：エチルセルロース：2, 2, 4-トリメチルベンゼンジオールモノイソブチレート=100：2：10(重量比)の導体ペースト13をグリーンシート9にあけたスルーホール12に充填し、ビア15とし、穴埋めグリーンシート91を作製した。

【0064】次に、不図示の従来法にしたがい穴埋めグリーンシート91の表面に導体ペーストを用いてスクリーン印刷法により回路パターンを形成した。このように回路形成されたグリーンシートをガイド用の穴の位置を合わせて40枚を積層し、130°C、120kgf/cm²の圧力にて熱プレス圧着を行なった。

【0065】得られた積層体を必要な形状に切断し、150mm×150mm角のグリーンシート積層板とし、窒素-水素-水蒸気の混合雰囲気焼成炉内にて850°C、12時間の脱バインダを行い、続けて950~1000°Cで2時間焼成した。これにより120mm×120mm角、厚さ7mmのセラミック多層配線基板を作製した。実施例と同じ評価を行なった結果を表2に示す。

【0066】〈比較例2〉実施例で使用したガラスセラミック粉末100重量部にバインダとしてポリビニルブチラール12重量部、溶剤としてトルエン、エチルケト

13

ン及びイソプロピルアルコールの混合溶剤22重量部、可塑剤3.1重量部、カチオン系分散剤1.2重量部を加え合わせ、これをアルミナ製内張り容器、アルミナ製ボールを用いたボールミルにて24時間混練した。このようにしてセラミック前駆体組成物スラリを作製した後、これから減圧で脱泡した。更に減圧濃縮によりスラリ混合液の粘度を調整して1500~10000cPとし、ドクターブレード型キャスト装置を用い、ポリエス

テルフィルム上に塗布して100°Cで乾燥し、グリーンシート(B3)を作製した。

【0067】ポリマバインダとして40%のメタクリル酸、30%のメチルメタクリレート及び30%のスチレンからなる共重合体のカルボキシル基nに対して0.4当量のグリシジルメタクリレートを付加させたポリマ20%と、光反応性化合物としてトリメチロール・プロパン・トリアクリラート20%と、溶媒としてアーブチロラクトンと、光重合開始剤として2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1と2, 4-ジエチルチオキサントンをポリマとモノマーとの総和に対して各々20%とをアトライタで12時間湿式混合し、これを16時間脱泡して3500cPのスラリを作製した。

【0068】これをグリーンシート(B3)上に回転数1200rpmでスピンドルして膜厚30μmの塗布膜を形成した。これに上面から露光量1500mJ/cm²で紫外線露光し、硬化させ、表面処理したグリーンシートを作製した。

【0069】この様に作製したガラスセラミックグリーンシート(B3)を、上記実施例及び比較例1と同様にパンチ金型を用いて、200mm×200mm角に切断し、ガイド用の穴を施した。その後、このガイド用の穴

14

を利用してグリーンシートを固定し、パンチ法により所定位置にスルーホールを打ち抜いた。

【0070】粒径5μm以下の銅粉末：エチルセルロース：2, 2, 4-トリメチルベンゼンジオールモノイソブチレート=100:2:10(重量比)の導体ベーストをグリーンシートにあけたスルーホールに充填した。次に、紫外線遮光下にて、グリーンシート上に、250メッシュのスクリーンを用いて感光性銅ペーストPC-6000(商品名：東レ(株)製)を160mm角に印刷した。これを100°C、30分で乾燥した。塗布膜の厚さは約20μmであった。

【0071】これを、30~60μmの範囲で5μm間隔のファインパターンを形成したクロムマスクを用いて、上面から500mJ/cm²の出力の超高圧水銀灯で紫外線露光した。次に25°Cに保持したモノエタノールアミンの0.5重量%の水溶液に浸漬して現像し、その後水スプレーにより洗浄して、パターン付グリーンシートを作製した。

【0072】このように回路形成されたグリーンシートをガイド用の穴の位置を合わせて40枚を積層し、130°C、120kgf/cm²の圧力にて熱プレス圧着を行なった。得られた積層体を必要な形状に切断し、150mm×150mm角のグリーンシート積層板とし、窒素-水素-水蒸気の混合雰囲気焼成炉内にて850°C、12時間の脱バインダを行い、続けて950~1000°Cで2時間焼成した。これにより120mm×120mm角、厚さ7mmのガラスセラミック多層配線基板を作製した。実施例と同じ評価を行った結果を表2に示す。

【0073】
【表1】

表 1

実施例	グリーンシートの種類	残留炭素(ppm)	配線幅(μm)	配線膜厚(μm)	配線の比抵抗(μΩ·cm)	断線発生率(%)
1	アルミナシート	-	50	19	9	0
2	アルミナシート	-	40	19	10	0
3	アルミナシート	-	30	18	11	0
4	アルミナシート	-	20	17	13	0
5	ガラスセラミック	100	60	19	2.9	0
6	ガラスセラミック	110	50	18	2.9	0
7	ガラスセラミック	100	40	19	2.9	0
8	ガラスセラミック	90	30	17	3.0	0
9	ガラスセラミック	100	20	17	3.1	0
10	ガラスセラミック	80	10	18	-	5

【0074】

* * 【表2】
表 2

比較例	グリーンシートの種類	残留炭素(ppm)	配線幅(μm)	配線膜厚(μm)	配線の比抵抗(μΩ·cm)	断線発生率(%)
1	ガラスセラミック	100	30	12	3.5	90
2	ガラスセラミック	1000	30	12	3.5	0

【0075】なお、上記実施例では支持体上へのパターン形成に際して、いずれも配線パターンとして銅パターンを形成するため感光性銅ペーストを用いたが、グリーンシートの用途に応じて感光性導電ペースト以外に、感光性抵抗ペースト、感光性誘電ペースト、感光性絶縁ペーストを適宜使い分けすることができる。

【0076】そしてセラミック多層配線基板の製造時には、基板の設計思想に基づいてグリーンシートを積層する時に、各種パターンのグリーンシートを組み合わせて積層すれば、希望する積層構造のセラミック多層配線基板を得ることができる。

【0077】すなわち、例えば導体パターンが形成されたグリーンシート積層の間に、必要に応じて抵抗体、誘電体、絶縁体等の異種パターンが形成されたグリーンシートを挟み込んで積層することが可能である。

【0078】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明により所期の目的を達成することができた。すなわち、本発明のパターン転写によるグリーンシートの製造方法によれば、グリーンシート上に高精細パターンを容易に形成するこ※50

※とができる。更に具体的には、グリーンシート上に感光性ペーストによる微細な導体、抵抗体、誘電体、絶縁体のパターンを、従来の必須要件であった表面処理等の格別な処理を施すことなく、高精度に、しかもシートに何らダメージを与えずに形成することができる。また、脱バイナ時間も長く必要とすることもない。

【0079】また、積層されたグリーンシートを焼結するセラミック多層配線基板の製造方法においては、焼結後においてもグリーンシート上に転写されたパターン形状を忠実に保持して、断面が矩形で低抵抗の表層及び内装導体パターンが得られるようになった。その結果、高密度実装に対応できるセラミック多層配線基板のパターンの高密度化、信号伝搬の高速化、基板の小型化、省スペース化等に対応できる有用なセラミック多層配線基板の実現が可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を示すグリーンシートの製造工程断面図である。

【図2】同じくグリーンシートの製造工程図である。

【図3】同じくグリーンシートへのパターン転写工程

17

18

と、パターン付グリーンシートの積層工程とを含むセラミック多層配線基板の製造工程図である。

【符号の説明】

【符号の説明】

- 1…支持体、
- 2…感光性ペースト、
- 3…クロムマスク、
- 4…紫外線、
- 5…転写用パターン、
- 6…ポールミル装置、
- 7…スラリ、
- 8…キャスト装置、
- 9…グリーンシート、

10…ガイド用穴、

11…パンチ、

12…スルーホール、

13…導体ペースト、

14…スキージ、

15…ピア、

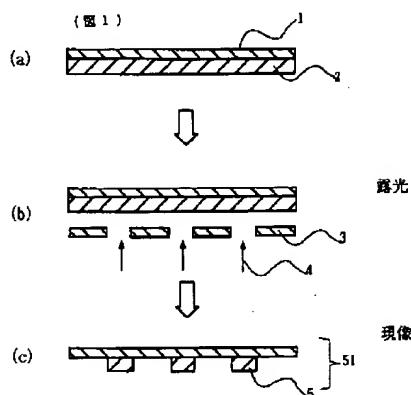
16…ガイドピン、

17…焼成炉、

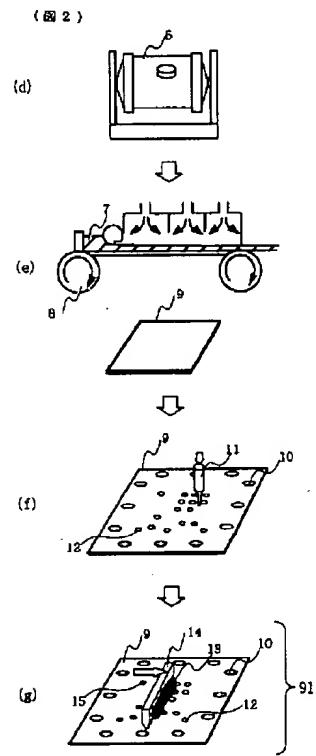
51…転写用パターン付支持体、

- 10 91…穴埋めグリーンシート、
- 92…パターン付グリーンシート、
- 93…セラミック多層配線基板。

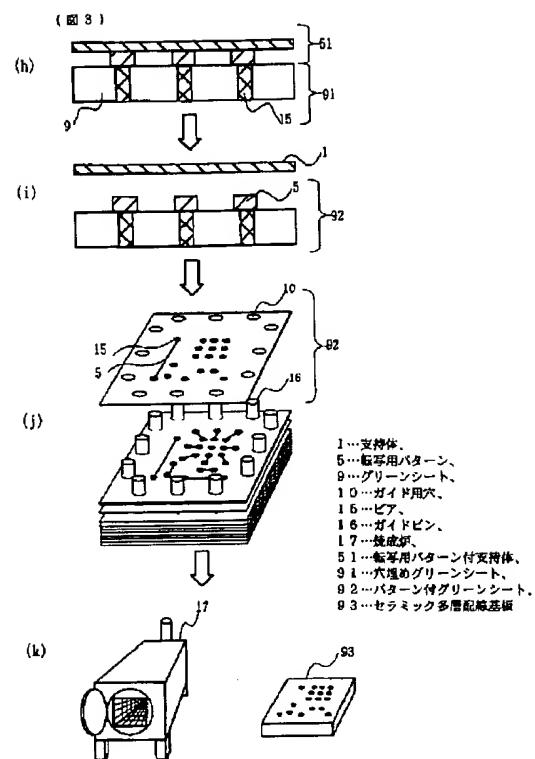
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 田上 文一
神奈川県秦野市堀山下1番地 株式会社日
立製作所汎用コンピュータ事業部内